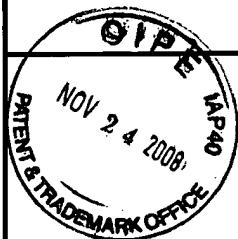


**CERTIFICATE OF MAILING BY FIRST CLASS MAIL (37 CFR 1.8)**Applicant(s): **Masato NISHIKAWA et al.****Docket No.****2003JP307**Serial No.  
**10/550,110**Filing Date  
**September 19, 2005**Examiner  
**EGWIM, Kelechi Chidi**Group Art Unit  
**1796****Invention: AUXILIARY FOR FORMING FINE PATTERN AND PROCESS FOR PRODUCING THE SAME**I hereby certify that this **JP 10-120968 A - 8 Pages***(Identify type of correspondence)*is being deposited with the United States Postal Service as first class mail in an envelope addressed to: The  
Commissioner of Patents and Trademarks, Washington, D.C. 20231-0001 on **November 20, 2008***(Date)***MARIA T. SANCHEZ***(Typed or Printed Name of Person Mailing Correspondence)**(Signature of Person Mailing Correspondence)***Note: Each paper must have its own certificate of mailing.**

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) **公開特許公報 (A)**

(11)特許出願公開番号

**特開平10-120968**

(43)公開日 平成10年(1998)5月12日

(51)Int.Cl.<sup>6</sup>

C 0 9 D 141/00  
129/04  
129/10  
131/04  
133/02

識別記号

F I

C 0 9 D 141/00  
129/04  
129/10  
131/04  
133/02

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 8 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号

特願平9-210282

(22)出願日

平成9年(1997)8月5日

(31)優先権主張番号 特願平8-226193

(32)優先日 平8(1996)8月28日

(33)優先権主張国 日本 (JP)

(71)出願人 000004455

日立化成工業株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目1番1号

(72)発明者 西尾 繁

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 加藤 幸治

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(72)発明者 橋本 政弘

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化成工業株式会社山崎工場内

(74)代理人 弁理士 若林 邦彦

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 レジスト保護膜用樹脂組成物、レジスト保護膜及びこれを用いたパターン製造法

(57)【要約】

【課題】 短波長の紫外部まで吸収を持たず、P E D効果を抑制する効果の高いレジスト保護膜用樹脂組成物及びレジスト保護膜並びに作業性に優れ、且つ寸法精度の高いパターンの製造法を提供する。

【解決手段】 ポリビニルスルホン酸系化合物、水溶性ポリマー及び水を含有してなるレジスト保護膜用樹脂組成物及びレジスト保護膜並びに基板上にレジスト膜を形成する工程、レジスト膜に所定のパターンを露光する工程及び露光後前記レジストを現像する工程を含むパターンの製造法において、露光前にレジスト膜上に前記レジスト保護膜用組成物を用いて、レジスト保護膜を形成する工程を含むことを特徴とするパターンの製造法。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリビニルスルホン酸系化合物、水溶性ポリマー及び水を含有してなるレジスト保護膜用樹脂組成物。

【請求項2】 pHが1.0～3.0である請求項1記載のレジスト保護膜用樹脂組成物。

【請求項3】 ポリビニルスルホン酸系化合物、水溶性ポリマー及び水を含有してなるレジスト保護膜。

【請求項4】 基板上にレジスト膜を形成する工程、レジスト膜に所定のパターンを露光する工程及び露光後前記レジストを現像する工程を含むパターンの製造法において、露光前にレジスト膜上に請求項1又は請求項2記載のレジスト保護膜用組成物を用いて、レジスト保護膜を形成する工程を含むことを特徴とするパターンの製造法。

【請求項5】 露光する工程の後、レジストを現像する工程の前に、レジスト保護膜を除去し、この後加熱する工程を行う請求項4記載のパターンの製造法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体装置等の微細加工に用いられる感光性樹脂組成物の感度変化を防止するレジスト保護膜組成物、レジスト保護膜及びこれを用いたパターン製造法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、集積回路については高集積化に伴う微細化が進み、解像度の優れたレジストが要望されている。従来、集積回路の形成には、g線(436nm)やi線(365nm)等の紫外線を露光光源に用いた露光装置が用いられてきたが、さらに解像力を高めるために、より波長の短い遠紫外線を用いた露光、X線や電子ビームによる露光が適用、検討されている。このような微細加工が可能な露光方式では、LSI量産の面からウェハ加工のスループットが問題となる。スループットを向上させる方法としては、装置の改良もさることながら、用いるレジストの高感度化が重要となり、高感度なレジストが求められている。

【0003】 高感度化を達成するためのレジスト組成物として、例えば、米国特許第3,779,778号明細書、特公平2-27660号公報、特開平2-25850号公報に記載の化学增幅系レジストが知られている。化学增幅系レジストは、酸触媒下での反応性の高い媒体と紫外線、電子線等の放射線の照射で酸を発生する酸前駆体を含んでおり、レジストへの放射線の照射によりパターン潜像形成部に酸を発生せしめ、この酸を触媒とする反応によって、当該照射部と未照射部の現像液に対する溶解性を変化させ、現像工程によりパターンを得ることが出来る。

【0004】 この方法に用いる反応性の高い媒体として、酸触媒により分解する(脱保護又は分離する)保護

基(例えば、アセタール基、テープトキシカルボニル基)を持つ化合物または重合体が知られている。酸前駆体としては、上記特許文献の記載によれば、各種ジアゾニウム塩、各種ハロゲン化合物、ジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩等のオニウム塩、フェノール性水酸基を複数含む化合物とアルキルスルホン酸とのエステル等が用いられている。これらのレジスト組成物は、通常適当な溶媒に溶解し、回転塗布法によって、基板上に塗布されパターン形成に利用される。

【0005】 化学增幅系レジストのように、反応機構に酸触媒反応を利用したレジスト材料は、レジスト塗膜の形成、露光、露光後のペーク、現像等のプロセスを経てパターン形成されるが、この間に、活性化学線照射により生じた酸が大気中に不純物として浮遊しているアミン等の酸と反応する化合物との反応で失活することにより、レジスト像の形成が妨げられたり、感度の変化が引き起こされることが知られている。このことは、例えば、S.A. MacDonald et al., Proc. SPIE, 31(1993) 1925.に記載されている。特に露光と露光後ペークの間の放置はレジスト特性に大きな悪影響を及ぼす。即ち、露光と露光後ペークの間の放置時間が長くなると、レジスト感度が急速に低下しパターンの形成が出来なくなるPED効果(PostExposure Delay effect)がよく知られている。

【0006】 PED効果を軽減するための方法の一つとして、例えば特開平4-204848号公報に記載のレジスト膜と相溶しない高分子膜(レジスト保護膜)をレジスト膜の上に塗布する方法が知られている。この方法は、大気中に浮遊するアミン等がレジスト膜に侵入するのを防ぐために塗布するものである。この方法には、レジスト保護膜の塗布工程、除去工程等の工程が増えるという欠点はあるが、設計が比較的容易なこと、レジスト膜と相溶しなければどのようなレジストにも対応できるという点で優れている。

【0007】 レジスト材料の特性を損なわないために、当該レジスト保護膜組成物は、レジストプロセスに使用されるX線、紫外線などの放射線に対し「透明」でなければならない。すなわち、レジスト保護膜組成物についてもX線、紫外線などの放射線を吸収せず、不溶化などの副反応を起こさないことが要求される。しかし、PED効果を抑制する効果を持つとされるレジスト保護膜組成物に用いられる物質の多くは、上記の条件を満たしていない。例えば、その構造中にベンゼン環を持つ材料を使用したものは300nm以下に強い吸収を持つ。また、ベンゼン環を持たないものは、現像工程で除去困難な不溶物を露光時に生成することが多い。このことは、例えば、H. Ban et al., J. photopolym. Sci. Technol. 7(1994) 17-22.に示されている。このように短波長の紫外部(約200nm)まで吸収を持たず、PED効果を十分に抑制する効果を併せ持つレジスト保護膜組成物はこれま

で見いだされていない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】請求項1又は請求項2記載の発明は、短波長の紫外部まで吸収を持たず、P E D効果を抑制する効果の高いレジスト保護膜用樹脂組成物を提供するものである。請求項3における発明は、短波長の紫外部まで吸収を持たず、P E D効果を抑制する効果の高いレジスト保護膜を提供するものである。請求項4又は5記載の発明は、作業性に優れ、且つ寸法精度の高いパターンの製造法を提供するものである。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明はポリビニルスルホン酸系化合物、水溶性ポリマー及び水を含有してなるレジスト保護膜用樹脂組成物に関する。また、本発明は、このレジスト保護膜用樹脂組成物においてpHが1.0～3.0であるレジスト保護膜用樹脂組成物に関する。また、本発明は、ポリビニルスルホン酸系化合物、水溶性ポリマー及び水を含有してなるレジスト保護膜に関する。

【0010】また、本発明は、基板上にレジスト膜を形成する工程、レジスト膜に所定のパターンを露光する工程及び露光後前記レジストを現像する工程を含むパターンの製造法において、露光前にレジスト膜上に前記のレジスト保護膜組成物を用いて、レジスト保護膜を形成する工程を含むことを特徴とするパターンの製造法に関する。また、本発明は、上記のパターンの製造法において、露光する工程の後、レジストを現像する工程の前に、レジスト保護膜を除去し、この後加熱する工程を行うパターンの製造法に関する。

【0011】

【発明の実施の形態】本発明におけるポリビニルスルホン酸系化合物としては、例えば、ポリビニルスルホン酸、ビニルスルホン酸の共重合体が挙げられる。ビニルスルホン酸の共重合体の共重合モノマーとしては、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸メチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル等のメタクリル酸エステル、アクリルアミド、N-ビニルアセトアミド、N-ビニルピロリドン等がある。ビニルスルホン酸の共重合体中、ビニルスルホン酸の割合は保護膜組成物として重合体が溶解して均一な溶液となるものであれば、その割合に特に制限はなく、0.1モル%以上の範囲で適宜選択されるが、この共重合体の光吸収による感度低下を極力防ぐためには、ビニルスルホン酸が50モル%以上であることが好ましい。ポリビニルスルホン酸系化合物としては、紫外線、X線などの放射線の吸収と、酸性度の観点からポリビニルスルホン酸が最も好ましい。

【0012】本発明における水溶性ポリマーとしては、例えば、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸、ポリエチレンオキシド、ポリビニルメチルエーテル、ポリアクリルアミド、ビニルピロリ

ドン-アクリルアミド共重合体、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体、ブルランなどが挙げられ、その中でも塗布性、保存安定性の観点から、ポリビニルピロリドン、ビニルピロリドン-アクリルアミド共重合体、ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体が好ましく、ポリビニルピロリドンがより好ましい。これらの水溶性ポリマーは、レジスト膜と相溶しないような範囲で選択され、その分子量も均一なレジスト保護膜用組成物を与え、レジスト膜と相溶しないような範囲で適宜決定される。

【0013】本発明におけるポリビニルスルホン酸系化合物の配合量は、水溶性ポリマー、ポリビニルスルホン酸系化合物及び水の総量に対して、0.001～0.1重量%とすることが好ましく、0.001～0.05重量%とすることがより好ましく、0.005～0.03重量%とすることが特に好ましい。この配合量が少なすぎるとP E D効果を抑制できなくなる傾向があり、この配合量が多すぎると保護膜形成時にレジスト膜を溶解する傾向がある。本発明における水溶性ポリマーの配合量は、水溶性ポリマー、ポリビニルスルホン酸系化合物及び水の総量に対して、0.1～10重量%とすることが好ましく、0.1～5重量%とすることがより好ましく、0.5～2重量%とすることが特に好ましい。水溶性ポリマーの配合量が少なすぎるとレジスト膜上ではじかれて塗布できなくなる傾向があり、また、水溶性ポリマーの配合量が多すぎるとレジスト保護膜の平坦性を損なう傾向がある。

【0014】本発明におけるレジスト保護膜用樹脂組成物の水溶液のpHは1.0～3.0とすることが特に好ましい。この水溶液のpHが1.0未満ではレジスト膜を溶解する傾向が強くなり、pHが3.0以上ではP E D効果を抑制することができなくなる傾向がある。レジスト保護膜用樹脂組成物の水溶液のpHは、組成の必須成分であるポリビニルスルホン酸系化合物の量の濃度によって調整することができる。また、酸性化合物やアルカリ性化合物によってpHの調整を行うことができる。このような酸性化合物またはアルカリ性化合物は、均一な溶液を与え、かつ放射線に対する透明性を損なわないものが使用され、例えば、カルボン酸、スルホン酸、ハロゲン化水素、アミン化合物等から適宜選択される。

【0015】本発明のレジスト保護膜用樹脂組成物には、上記必須成分以外に水溶性の界面活性剤、例えばフッ素系界面活性剤、エーテル系界面活性剤を加えることができる。これらは市販品として求めることができ、例えば住友スリーエム(株)製フロラードFC-135(商品名)等を使用することが出来る。この使用量としては、本発明のレジスト保護膜用樹脂組成物の総量に対して0.005～0.05重量%とすることが好ましい。本発明のレジスト保護膜用樹脂組成物には、前記したポリビニルスルホン酸系化合物及び水溶性ポリマー以外に水及びその他必要に応じて使用される成分の全体が1.0

0重量%になるように使用される。

【0016】本発明のレジスト保護膜用樹脂組成物は、水溶液としてレジスト膜上に塗布、乾燥してレジスト保護膜にして使用される。このレジスト保護膜は透明である。通常、レジスト保護膜には5～10重量%程度の水分が含まれる。塗布法について特に制限はないが、通常、回転塗布法が用いられる。

【0017】本発明においてはまず、基板上に化学增幅系レジスト膜を形成し、ついで該レジスト膜上に本発明になるレジスト保護膜組成物を用いてレジスト保護膜を形成した後、所定のパターンで活性化学線の照射（露光）する。現像することによりパターンを製造することができる。露光によって酸触媒が発生し、反応が起こる。従って、露光後酸触媒反応を促進する温度に加熱すること（露光後ゲース）することが好ましく、温度を50～150℃とすることが好ましい。本発明のレジスト保護膜には酸性成分が含まれることから、加熱によってレジスト膜にレジスト保護膜中の酸成分がレジスト膜拡散し、現像時の膜減りの原因となる可能性がある。そこで、レジスト保護膜は露光後ペーク前に除去されることが好ましい。レジスト保護膜の除去は水洗によって容易に行うことができる。

【0018】上記の基板は、シリコンウエハ、ガラス等である。放射線の照射、現像の条件に制限はなく、例えば、エキシマレーザーなどの遠紫外線、シンクロトロン放射線などのX線、電子線などの荷電粒子線のような放射線が用いられる。現像に際して、現像液としては、例えば、水酸化ナトリウム等の無機アルカリ類、エチルアミン等の第1級アミン類、ジエチルアミン等の第2級アミン類、トリエチルアミン等の第3級アミン類、ジメチルエタノールアミン等のアルコールアミン類、水酸化テトラメチルアンモニウム、コリン等の第4級アンモニウム塩、またはビペリジン等の環状アミン類を溶解させたアルカリ水溶液が使用される。

【0019】基板状へのレジスト膜の形成は、化学增幅系レジスト組成物を基板状に塗布、特に回転塗布することにより行うことができる。上記の化学增幅系レジスト組成物は、例えば、(a)アルカリ水溶液可溶性樹脂、(b)放射線照射により酸を生じる化合物、(c)酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対し溶解性を変化させる反応性を有する媒体及び(d)溶媒を含む感光性樹脂組成物が使用される。

【0020】上記アルカリ水溶液可溶性樹脂は、アルカリ水溶液に可溶である樹脂であれば特に制限されないが、フェノール性水酸基を1個以上有するフェノール類をアルデヒド類を用いて重縮合させたノボラック樹脂が好適である。例えば、フェノール、o-クレゾール、m-クレゾール、p-クレゾール、2,3-キシレノール、2,4-キシレノール、2,5-キシレノール、3,4-キシレノール、3,5-キシレノール、2,

3,5-トリメチルフェノールなどのフェノール性水酸基を1個有するフェノール類、レゾルシノール、カテコールなどのフェノール性水酸基を2個有するフェノール類、フロログルシン、ピロガロール、ヒドロキシヒドロキノン等のフェノール性水酸基を3個有するフェノール類が挙げられる。これらのフェノール類は、それぞれ一種単独で又は二種以上を用いることができる。

【0021】アルデヒド類としては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド等を挙げることができる。アルデヒド類の使用量は、フェノール類1モルに対して0.5～1.5モルの範囲が好ましい。

【0022】重縮合のための触媒としては高分子量化させることのできる酸触媒が好ましい。その酸触媒としては、塩酸、硝酸、硫酸等の無機酸、蟻酸、蔥酸、酢酸等の有機酸を挙げることができる。酸触媒の使用量は、フェノール類1モルに対して、 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-1}$ モルの範囲が好ましい。重縮合の反応温度と反応時間は、合成原料の反応性に応じて適宜調整することができるが、通常、反応温度は、70～130℃であり、反応時間は、1～12時間である。重縮合の方法としては、フェノール類、アルデヒド類及び触媒を一括で仕込む方法、触媒存在下にフェノール類及びアルデヒド類を反応の進行と共に加えていく方法などを挙げることができる。重縮合終了後は、反応系内に存在する未反応原料、縮合水、触媒等を除去するために、減圧下、例えば、20～50mmHgで、反応系内の温度を150～200℃に上昇させて、その後、樹脂を回収する。

【0023】前記した放射線照射により酸を生じる化合物としては、オニウム塩、ハロゲン含有化合物、キノンジアジド化合物、スルホン酸エステル化合物などが挙げられる。オニウム塩としては、例えば、ヨードニウム塩、スルホニウム塩、ホスホニウム塩、アンモニウム塩、ジアゾニウム塩などを挙げることができ、好ましくはジアリールヨードニウム塩、トリアリールスルホニウム塩、トリアルキルスルホニウム塩（アルキル基の炭素数は1～4）があり、オニウム塩の対アニオンは、例えば、テトラフルオロホウ酸、ヘキサフルオロアンチモン酸、トリフルオロメタンスルホン酸、トリフルオロ酢酸、トルエンスルホン酸などがある。ハロゲン含有化合物としては、例えば、ハロアルキル基含有炭化水素系化合物、ハロアルキル基含有ヘテロ環状化合物などを挙げることができ、好ましくはトリクロロメチルトリアジン、プロモアセチルベンゼンなどがある。キノンジアジド化合物としては、例えば、ジアゾベンゾキノン化合物、ジアゾナフトキノン化合物などを挙げることができる。

【0024】スルホン酸エステル化合物としては、例えば、フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とアルキルスルホン酸あるいは芳香族スルホン酸とのエステルがあり、例えば、フェノール性水酸基を有する芳香族化

物としてはフェノール、レゾルシノール、ピロガロール、1, 2-ジヒドロキシナフタレン、1, 3-ジヒドロキシナフタレンなどがあり、アルキルスルホン酸としてメタンスルホン酸、エタンスルホン酸、プロピルスルホン酸、ブチルスルホン酸、芳香族スルホン酸としてフェニルスルホン酸、ナフチルスルホン酸などがある。フェノール性水酸基を有する芳香族化合物とアルキルスルホン酸とのエステルは、通常のエステル化反応により合成できる。例えば、アルカリ性触媒下でフェノール性水酸基を有する芳香族化合物とアルキルスルホン酸あるいは芳香族スルホン酸の塩化物を反応させることができ。これにより得られた合成物は、適当な溶媒を用いて再結晶法あるいは再沈殿法により精製処理を行うことができる。

【0025】活性化学線照射により酸を生じる化合物の添加量は、アルカリ水溶液可溶性樹脂100重量部に対して0.5~30重量部であることが好ましく、さらに、2~15重量部であることが好ましい。活性化学線により酸を生じる化合物が多すぎると、溶媒に対する溶解性が低下し、また、少なすぎると十分な感度が得られない。

【0026】前記した酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対し溶解性を変化させる反応性を有する媒体としては、酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対する溶解性が増加するものと低下するものがある。

【0027】アルカリ水溶液に対する溶解性が増加する反応機構としては、上記反応性媒体が酸触媒反応による加水分解によりアルカリ水溶液に対する溶解性が促進される機構がある。

【0028】酸触媒反応により加水分解される上記反応性媒体の一例として、ノボラック樹脂、アクリル樹脂、スチレンとアクリル酸との共重合体、ヒドロキシスチレンの重合体、ポリビニルフェノールなどのアルカリ水溶液可溶性樹脂（前記したものと同様）のフェノール性水酸基、カルボキシル基などの水素原子を酸の存在下で解離することが可能な基で置換した化合物が挙げられる。

【0029】酸の存在下で解離することが可能な基の具体例としては、メトキシメチル基、メトキシエトキシメチル基、テトラヒドロビラニル基、テトラヒドロフラニル基、ベンジルオキシメチル基、1-メトキシエチル基、1-エトキシエチル基、メトキシベンジル基、t-ブチル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボニル基、t-ブトキシカルボニル基、トリメチルシリル基、トリエチルシリル基、フェニルジメチルシリル基などを挙げることができる。その中でもテトラヒドロビラニル基、テトラヒドロフラニル基、t-ブトキシカルボニル基、1-エトキシエチル基、トリエチルシリル基などが好ましい。酸の存在下で解離することが可能な基のフェノール性水酸基またはカルボキシル基の水素への置換率は15~100%であることが好ましく、さらに、30

~100%であることが好ましい。

【0030】アルカリ水溶液に対する溶解性が低下する反応機構としては、上記反応性媒体中に酸触媒反応による重合、縮合反応によってアルカリ水溶液に対する溶解性が阻害される機構がある。この機構を実現するものとして、例えば、酸触媒反応によりそれ自身が重合、縮合したりあるいは上述したアルカリ水溶液可溶性樹脂と重縮合する架橋剤が挙げられる。

【0031】架橋剤としては、架橋反応が可能な置換基を有する化合物であれば特に限定されない。架橋反応可能な置換基の具体例としては、グリシジルエーテル基、グリシジルエステル基、グリシジルアミノ基、メトキシメチル基、エトキシメチル基、ベンジルオキシメチル基、ジメチルアミノメチル基、ベンゾイロキシメチル基などが挙げられ、これらの置換基を有する化合物として、例えば、ビスフェノールA系エポキシ化合物、ビスフェノールF系エポキシ化合物、ノボラック系エポキシ化合物、メチロール基含有フェノール化合物、アルキルエーテル基含有メラミン化合物、カルボキシメチル基含有メラミン化合物などが挙げられる。この系では、酸触媒反応による重合、縮合反応によって、上記反応性媒体自身の架橋反応が起こりアルカリ水溶液に対する溶解性が低下する。

【0032】また、酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対し溶解性を変化させる反応性を有する媒体の添加量は、十分なレジスト残膜率を有し、高い $\alpha$ 値、すなわち高解像度を与える観点からアルカリ水溶液可溶性樹脂100重量部に対して3~300重量部であることが好ましく、さらに、5~200重量部であることが好ましい。酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対し溶解性を変化させる反応性を有する媒体の添加量が多すぎると、照射部が酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対し溶解性が増加する系では照射部の現像液に対する溶解速度が低下しやすくなり、また、照射部が酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対し溶解性が低下する系では解像度が低下する傾向がある。また、酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対し溶解性を変化させる反応性を有する媒体の添加量が少なすぎると、照射部が酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対し溶解性が増加する系では未照射部の膜減りが大きくなり、また、照射部が酸触媒反応によりアルカリ水溶液に対し溶解性が低下する系では感度が低下する傾向がある。

【0033】前記溶媒としては、エチレングリコールモノメチルエーテル等のグリコールエーテル類、メチルセロソルブアセテート等のエチレングリコールアルキルエーテルアセテート類、ジエチレングリコールモノメチルエーテル等のジエチレングリコール類、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート等のプロピレングリコールアルキルエーテルアセテート類、トルエン等の芳香族炭化水素類、シクロヘキサン等のケトン類、2-ヒ

ドロキシプロピオン酸等のエステル類、酢酸n-プロピル、酢酸イソプロピル、酢酸イソプロペニル、酢酸n-ブチル、酢酸イソブチル、酢酸t-ブチル、酢酸n-ベニル、酢酸イソベンチル、酢酸s-ベンチル、酢酸t-ベンチル、酢酸n-ヘキシル、酢酸2-ヘキセニル、酢酸5-ヘキセニル、酢酸n-ヘプチル、酢酸6-ヘプチル、酢酸フェニル炭素数が5~9の酢酸エステルなどがある。これらの溶媒は、いずれか一種類で用いても二種類以上混合して用いても良い。

【0034】溶剤の使用量は、溶剤を含む感光性樹脂組成物の総量に対して50~95重量%であることが好ましく、さらに、70~95重量%であることが好ましい。

【0035】前記の感光性樹脂組成物には、塗布性、例えばストリエーション（膜厚のムラ）を防いだり、現像性を良くしたりするため、界面活性剤を配合することができる。界面活性剤としては、例えば、ポリオキシエチレンウラリルエーテル、ポリオキシエチレンステアリルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ポリオキシエチレニオクチルフェノールエーテル、市販品としては、メガファクスF171、F173（大日本インキ（株）製商品名）、フロラードFC430、FC431（住友スリーエム（株）製商品名）、オルガノシロキサンポリマーKP341（信越化学工業（株）製商品名）などがある。さらに、前記の感光性樹脂組成物には、必要に応じて、保存安定剤、溶解抑制剤等も配合することができる。

#### 【0036】

【実施例】次に、実施例により本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。

#### 【0037】合成例1

攪拌器、冷却管及び温度計を装着したセパラブルフラスコに、m-クレゾール328.1g、p-クレゾール400.9g、37重量%ホルマリン361.2g及び酢酸2.2gを仕込み、セパラブルフラスコを油浴に浸し、内温を97°Cに保ち攪拌しながら3時間重総合を行った。その後、内温を180°Cまで上げ、同時に反応容器内の圧力を10~20mmHgまで減圧し、未反応のフェノール類、ホルムアルデヒド、水及び酢酸を除去した。次いで、溶融した樹脂を金属製バットにあけ樹脂を回収した。以下、この樹脂を樹脂Aとする。

#### 【0038】合成例2

攪拌器を装着したセパラブルフラスコにポリ（p-ビニルフェノール）（商品名リンカ-M、丸善石油化学（株）製）20g、酢酸エチル300mlを仕込み、室温（25°C）下で攪拌し溶解させた。次いで、フラスコ中に3,4-ジヒドロ-2H-ピラン105g、12N塩酸0.5mlを添加し、室温下で1時間攪拌した後、室温下で3日間放置した。次いで、反応溶液に水酸化テトラメチル

アンモニウムの2.38重量%水溶液を160ml加えてよく攪拌した後、有機層を取り出した。ここで得られた有機層の溶液を蒸留水300mlで3回洗浄した後、有機層を乾燥させエバボレータにより濃縮した。濃縮溶液50mlに対して石油エーテル500mlを用いて再沈殿を行った。再沈殿操作を2回繰り返した後、生成物を減圧乾燥器（3mmHg、40°C）で8時間乾燥し、水酸基の水素が95%でトライドロピラニル基で置換されているポリ（p-ビニルフェノール）22gを得た。

#### 【0039】合成例3

攪拌器、冷却管及び温度計を装着したセパラブルフラスコにピロガロール18.9g、ビリジン200mlを仕込み、室温（25°C）下で攪拌し溶解させた。次いで、フラスコ中にエタンスルホニルクロライド69gを50°Cを超えないように少しづつ滴下する。エタンスルホニルクロライドを滴下後室温下で3時間攪拌する。反応後、1000mlの水に反応溶液を入れ、生成物を沈殿させる。沈殿物を十分に水洗した後、アセトンとメタノールの混合溶媒で再結晶操作を2回繰り返した後、生成物を減圧乾燥器（3mmHg、40°C）で8時間乾燥し、ピロガロールトリエタンスルホン酸エステル10gを得た。

#### 【0040】合成例4

合成例3において、エタンスルホニルクロライド69gの代わりにフェニルスルホニルクロライド95gを用いた以外は合成例3と同じ方法で合成を行った。その結果、ピロガロールトリフェニルスルホン酸エステル12gを得た。

#### 【0041】実施例1

合成例1で得た樹脂A90g、合成例2で得た水酸基にテトラヒドロピラニル基を反応させたポリ（p-ビニルフェノール）10g及び合成例3で得たピロガロールのエタンスルホン酸エステル1gを酢酸イソベンチル400gに溶解させた後、孔径0.2μmのメンブランフィルタでろ過し、ポジ型レジスト組成物を調製した。一方、ポリ（ビニルピロリドン）（数平均分子量400,000、関東化学（株）製）1g、ポリビニルスルホン酸（数平均分子量50,000、グルバーミエーションクロマトグラフィー法により測定し、標準ポリスチレン検量線を用いて換算した値）1重量%水溶液2gを水97gに溶解し、0.5μmのフィルターでろ過してポリマー水溶液からなるレジスト保護膜用樹脂組成物を得た。このレジスト保護膜用樹脂組成物のpHは1.3であった。

【0042】上記で得たポジ型レジスト組成物をシリコンウェハ上に回転塗布し、0.35~0.36μmのレジスト膜を形成した。次いで、このレジスト膜上に、上記レジスト保護膜用樹脂組成物を、大日本スクリーン製造（株）自動塗布装置D-SPIN636を用いて1400rpmの回転数で30秒間塗布し、90°Cで120秒間ホットプレート上で乾燥し、レジスト保護膜を形成し

た。得られた基板を(株)日立製作所製電子線描画装置HL-600でパターン描画した。描画後の基板は大気中に放置した。放置時間はそれぞれ0.1時間、6時間とした。所定の放置時間が経過した基板は、30秒間水洗し、30秒間スピンドル乾燥した。続いて90°Cで120秒間加熱し、続いて水酸化テトラメチルアンモニウム2.38重量%水溶液を用いて90秒間のパドル現像を行った。その後純水で10秒間リーンスして、30秒間スピンドル乾燥しレジストのパターンを得た。

【0043】得られた寸法1.0μmのレジストのパターンを(株)日立製作所製測長電子顕微鏡S-6000を用いて測長し、続いて(株)日立製作所製電子顕微鏡S-500を用いてパターンの断面を観察した。この結果、0.1~6時間の描画後放置時間の範囲で、レジスト感度、レジスト断面形状は全く変化せず、実施例1の保護膜用樹脂組成物は、PED効果を抑制する効果が非常に優れることが分かった。

#### 【0044】実施例2

ブルラン1.0g(東京化成工業(株)製)、ポリビニルスルホン酸1%水溶液2gを水97gに溶解し、0.5μmのフィルターで済過してポリマー水溶液からなるレジスト保護膜用樹脂組成物を得た。このレジスト保護膜用樹脂組成物のpHは1.3であった。このレジスト保護膜用樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてレジスト保護膜を作製し、さらに、パターンを作製した。得られた寸法1.0μmのレジストのパターンの断面を実施例1と同様にして観察した。この結果、0.1~6時間の描画後放置時間の範囲で、レジスト感度、レジスト断面形状は全く変化せず、実施例2のレジスト保護膜用樹脂組成物は、PED効果を抑制する効果が非常に優れることが分かった。

#### 【0045】実施例3

ポリビニルメチルエーテル(東京化成工業(株)製)1.0%水溶液10g、ポリビニルスルホン酸1%水溶液2gを水88gに溶解し、0.5μmのフィルターで済過してポリマー水溶液からなるレジスト保護膜用樹脂組成物を得た。このレジスト保護膜用樹脂組成物のpHは1.3であった。このレジスト保護膜用樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてレジスト保護膜を作製し、さらに、パターンを作製した。得られた寸法1.0μmのレジストのパターンの断面を実施例1と同様にして観察した。この結果、0.1~6時間の描画後放置時間の範囲で、レジスト感度、レジスト断面形状は全く変化せず、実施例3のレジスト保護膜用樹脂組成物は、PED効果を抑制する効果が非常に優れることが分かった。

#### 【0046】実施例4

ビニルピロリドン-酢酸ビニル共重合体(GAF社商品名PVP/VAS630)1.0g、ポリビニルスルホン酸1%水

溶液2gを水97gに溶解し、0.5μmのフィルターで済過してポリマー水溶液からなるレジスト保護膜用樹脂組成物を得た。このレジスト保護膜用樹脂組成物のpHは1.3であった。このレジスト保護膜用樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてレジスト保護膜を作製し、さらに、パターンを作製した。得られた寸法1.0μmのレジストのパターンの断面を実施例1と同様にして観察した。この結果、0.1~6時間の描画後放置時間の範囲で、レジスト感度、レジスト断面形状は全く変化せず、実施例4のレジスト保護膜用樹脂組成物は、PED効果を抑制する効果が非常に優れることが分かった。

#### 【0047】実施例5

ポリ(ビニルピロリドン)(数平均分子量40000)0.1(関東化学(株)製)1g、ポリビニルスルホン酸1%水溶液0.5gを水98.5gに溶解し、0.5μmのフィルターで済過してポリマー水溶液からなるレジスト保護膜用樹脂組成物を得た。このレジスト保護膜用樹脂組成物のpHは2.6であった。このレジスト保護膜用樹脂組成物を用いて、実施例1と同様にしてレジスト保護膜を作製し、さらに、パターンを作製した。得られた寸法1.0μmのレジストのパターンの断面を実施例1と同様にして観察した。この結果、0.1~6時間の描画後放置時間の範囲で、レジスト感度、レジスト断面形状は全く変化せず、実施例5のレジスト保護膜用樹脂組成物は、PED効果を抑制する効果が非常に優れることが分かった。

#### 【0048】比較例1

レジスト保護膜の形成を行わなかったこと以外は実施例1に準じてパターンの作製、得られた寸法1.0μmのレジストのパターンの断面の観察を行った。この結果、0.1時間放置後の基板と同等のパターン形状を得るために、描画後6時間放置した基板は0.1時間放置した基板と比較すると約2倍の電子線照射量が必要となることが分かった。即ちレジスト保護膜なしにPED効果を抑制することはできなかった。

#### 【0049】

【発明の効果】請求項1又は請求項2におけるレジスト保護膜用樹脂組成物は、紫外線、X線などの放射線を吸収せず、なおかつ化学增幅系レジスト基板を描画後大気中に放置した場合にみられるPED効果を抑制する効果に優れ、高精度なパターン製造に好適である。請求項3におけるレジスト保護膜は、紫外線、X線などの放射線を吸収せず、なおかつ化学增幅系レジスト基板を描画後大気中に放置した場合にみられるPED効果を抑制する効果に優れ、高精度なパターン製造に好適である。請求項4又は請求項5における方法は、作業性に優れ、高精度なパターン製造することができる。

## フロントページの続き

(51) Int. Cl. <sup>6</sup>	識別記号	F I
C 0 9 D 139/06		C 0 9 D 139/06
171/02		171/02
201/00		201/00
G 0 3 F 7/11	5 0 1	G 0 3 F 7/11
H 0 1 L 21/027		H 0 1 L 21/30
		5 0 1
		5 7 5

## (72) 発明者 橋本 通晰

茨城県日立市東町四丁目13番1号 日立化

成工業株式会社山崎工場内